



TITLE:

鉛特性X線スペクトル強度比の変化要因

AUTHOR(S):

佐々木, 孝; 塩井, 亮介; 岡田, 健二; 河合, 潤

CITATION:

佐々木, 孝 ...[et al]. 鉛特性X線スペクトル強度比の変化要因. 京都大学工学研究科技術部報告集 2011, 8: 89-89

ISSUE DATE:

2011-03

URL:

<https://doi.org/10.14989/193628>

RIGHT:



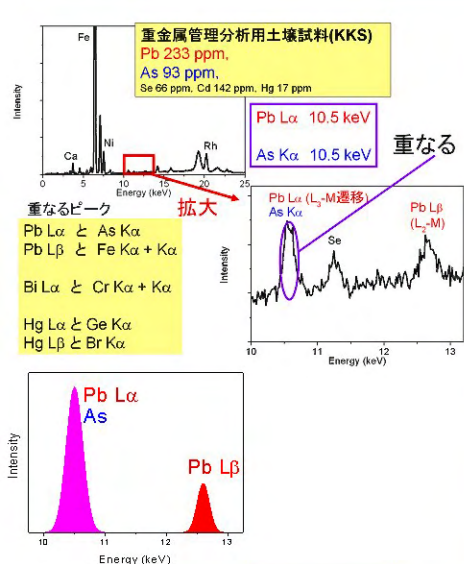
鉛特性X線スペクトル強度比の変化要因

○佐々木宣治, 塩井亮介, 岡田健二, 河合潤
京都大学工学研究科

定量分析に用いる特性X線ピークが他の元素のピークと重なることがある。例えばPb L α 線 (L $_3$ -M遷移) とAs K α 線 (K-L), Pb L β (L $_2$ -M) 線とFe K α 線+K β 線サンプークといった、環境分析に重要な元素とありふれた元素のピークとが重なる。このような時、量子力学計算によるL α_1 (L $_3$ -M $_5$):L α_2 (L $_3$ -M $_4$):L β_1 (L $_2$ -M $_4$) = 9:1:5 という結果を利用し、L α :L β =L α_1 +L α_2 :L β =2:1と仮定してピーク分離を行う場合があるが、実際には測定条件によりL α :L β \approx 4:1からL α :L β \approx 1:1へと幅広く強度比が変化する。

PbとAsやPbとFeの混合物の定量分析を精度良く行うためには、特性X線ピーク強度比の変化要因を知る必要がある。複数の条件でPb板の特性X線スペクトルを測定し、L α :L β 強度比の変化要因を調べた。

(1) EDXかWDXか, (2) X線管印加電圧, (3) 1次X線フィルター, (4) SEM-EDXの電子加速電圧, (5) 金属の表面粗さ, (6) 原子番号, (7) 化学状態の違いによるL α :L β 強度比変化を報告する。



L α :L β = 1:1 \rightarrow Pb 250 ppm, As 150 ppm
L α :L β = 4:1 \rightarrow Pb 250 ppm, As 0 ppm

測定条件

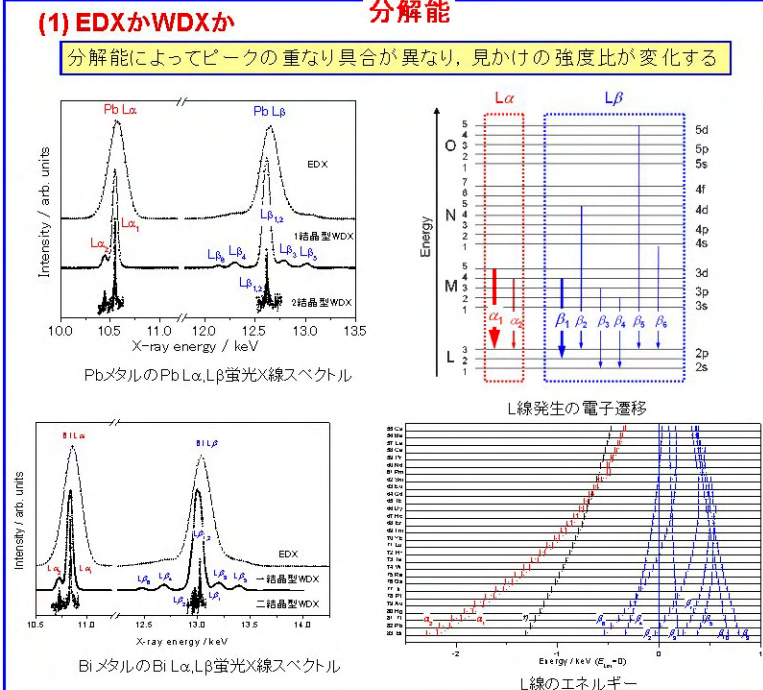
EDX
X線管: Rhターゲット, 15 - 50 kV
1次X線フィルター: Ni, Zr, 未使用
検出器: Si (Li) SSD

1結晶型WDX
X線管: Rh, 40 kV
検出器: シンチレーションカウンター
分光結晶: LiF(200) (2d=4.027 Å)

2結晶型WDX
X線管: W, 45 kV
検出器: 比例計数管
分光結晶: Si(220) (2d=3.840 Å)

SEM-EDX
電子銃印加電圧: 16 - 30 kV
検出器: SDD

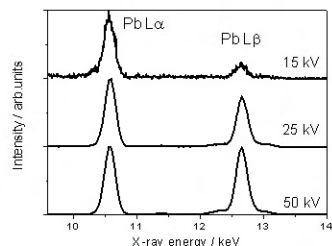
ピーク分離に用いる強度比の値によって定量結果が変わる



励起エネルギー

(2) X線管印加電圧 管電圧の違いにより入射X線スペクトルが変化し、L $_3$, L $_2$ イオン化断面積の比が変動するため、L α :L β 強度比が様々な値をとる

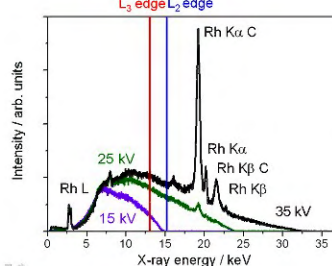
白岩の蛍光X線理論強度計算式



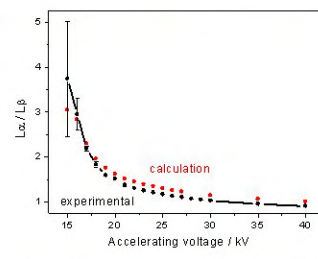
$$I_{\alpha/\beta} = \frac{\int_{\lambda_{\alpha}}^{\lambda_{\beta}} W \cdot I_0(\lambda) \cdot \mu(\lambda) \cdot K_{L\alpha} \cdot \omega \cdot R_{L\alpha} \cdot \frac{1}{\sin \psi} d\lambda}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi} + \frac{\mu(L\alpha)}{\sin \psi}}$$

[T. Shiraiwa, N. Fujino, Jpn. J. Appl. Phys., 5, 886 (1966)]
[W. T. Elam, B. D. Ravel, J. R. Sieber, Radiat. Phys. Chem., 63, 121 (2002).]

入射X線スペクトル



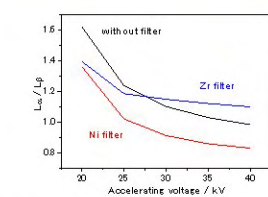
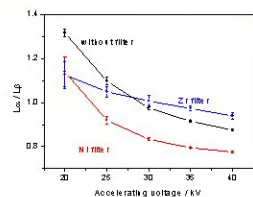
計算値は実験値とよく合っている



(3) 1次X線フィルター

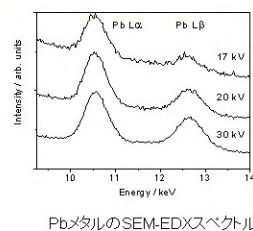
フィルターによって入射X線スペクトルが変化するため、強度比が変化

白岩の式により、フィルターの違いによる強度比変化を再現出来た



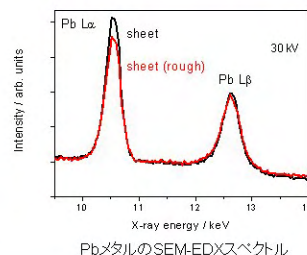
(4) SEM-EDXの電子銃印加電圧

EDXRFと同様の傾向



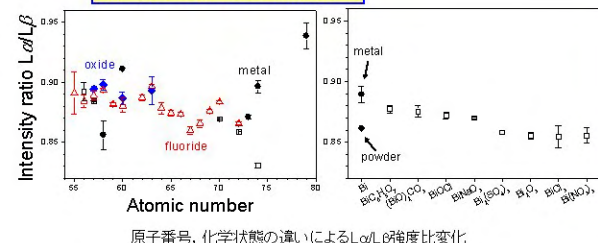
(5) 表面粗さ

表面粗さの違いにより、L α /L β の値が約10%変化した



(6) 原子番号 (7) 化学状態

L α /L β の変化量は10%以下



無視できない程影響の大きいL α :L β 強度比変化要因として分解能と励起エネルギーの違いが挙げられる。測定条件に合わせた強度比の値を知ることが重要である。

・分解能

分解能が悪いとL $\beta_{1,2}$ ピーク付近の様々なピークが重なり合い、L β ピーク強度が増大する。それゆえ、EDXRFスペクトルにおいては、L α :L β 強度比が2:1からずれる。

・励起エネルギー

EDXのX線管印加電圧を変えることにより、L α :L β \approx 4:1 (15kV) からL α :L β \approx 1:1 (50kV) へと変化した。励起エネルギーの違いにより、L $_3$, L $_2$ イオン化断面積の比が変化することが原因である。